

101

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 j

B 01 d

DEUTSCHES PATENTAMT



102

Deutsche Kl.: 12 g, 1/01  
12 e, 2/01

103

104

105

106

107

# Offenlegungsschrift 1 542 415

Aktenzeichen: P 15 42 415.4 (S 95873)

Anmeldetag: 10. März 1965

Offenlegungstag: 2. April 1970

Ausstellungspriorität: —

108

Unionspriorität

109

Datum: 12. März 1964 28. Juli 1964

110

Land: Großbritannien

111

Aktenzeichen: 10566-64 30019-64

112

Bezeichnung: Reinigungsverfahren für Flüssigkeiten und Gase

113

Zusatz zu: —

114

Ausscheidung aus: —

115

Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag

Vertreter: Jung, Dipl.-Chem. Dr. phil. Elisabeth, Patentanwalt, 8000 München

116

Als Erfinder benannt: Sharma, Dr. Man Mohan, Jodhpur, Rajasthan (Indien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 21. 3. 1969

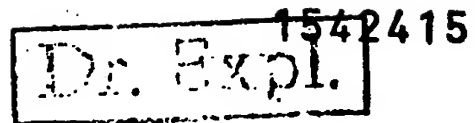
DI 1 542 415

ORIGINAL INSPECTED

3. 70 009 814/1555

13/90

DR. ELISABETH JUNG  
PATENTANWALTIN  
München 19 - Romanplatz 10



P. 5944 J/V

München, den 10. März 1965

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., Haag(Holland)

---

" Reinigungsverfahren für Flüssigkeiten und Gase "

---

Priorität: 12. März 1964  
28. Juli 1964 / beide Großbritannien  
Anmelde-Nr. 10 566 / 64  
30 019 / 64

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen, welche Verunreinigungen, wie Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid, enthalten.

Flüssige Kohlenwasserstofföle und ebenso Gase, wie Raffineriegase und Erdgase aus den verschiedensten Quellen, enthalten öfters beträchtliche Mengen an schwefelhaltigen Verunreinigungen und/oder Kohlendioxyd, während andererseits auch bei der technischen Großherstellung von Ammoniak für die weitere Verarbeitung zu Düngemitteln oft beträchtliche Mengen an Kohlendioxyd entfernt werden müssen.

009814/1555

GEFÜHRT

Zur Entfernung solcher unerwünschten Bestandteile sind schon die verschiedensten Amine verwendet oder vorgeschlagen worden, insbesondere Monoäthanolamin (MEA) Diäthanolamin (DEA) und Diisopropanolamin (DIPA). Jedes dieser Amine weist jedoch bestimmte Nachteile auf. Während Monoäthanolamin im allgemeinen bei der Entfernung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd zu befriedigenden Ergebnissen führt, ist es doch nicht zur Entfernung von Kohlenoxysulfid geeignet, weil es mit dieser Substanz Verbindungen bildet, die sich nur schwer regenerieren lassen, so daß eine gewisse Menge Monoäthanolamin unwiderruflich verloren geht. Diäthanolamin weist keinen entsprechenden Nachteil auf, doch ist es sehr viskos und reagiert nur langsam mit Kohlenoxysulfid. Auch ist es für die Entfernung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd nicht so wirksam wie Monoäthanolamin. Diisopropanolamin ist zwar in mancher Hinsicht besser als Diäthanolamin, doch reagiert es immer noch verhältnismäßig langsam mit Kohlenoxysulfid.

Die vorliegende Erfindung beruht auf einer sehr ausgedehnten Untersuchung mit dem Ziel, andere Substanzen aufzufinden, die den vorstehend genannten Aminen überlegen sind und doch hinsichtlich der Herstellungskosten, der Anwendungsmöglichkeiten und der Möglichkeit einer praktisch vollständigen Regenerierung für die Anwendung im groß-technischen Maßstab befriedigend sind.

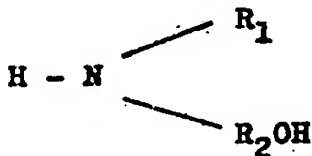
009814/1555

BAD ORIGINAL

Überraschenderweis wurde gefunden, daß zwei Klassen von Aminen vorhanden sind, nämlich Alkanolalkylamine und Morpholine, welche wesentliche Verbesserungen im Vergleich zu den bisher gebrauchten Aminen ergeben.

Demgemäß bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen, welche Schwefelwasserstoff und/oder Kohlendioxyd und/oder Kohlenoxysulfid, als Verunreinigungen enthalten. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit oder das Gas mit einem flüssigen Absorptionsmittel behandelt wird, welches aus einer wässrigen Lösung von wenigstens einem Amin aus der Gruppe der Alkanolalkylamine und Morpholine besteht, so daß ein Produkt mit einem herabgesetzten Gehalt an Verunreinigungen und ein flüssiges Absorptionsmittel mit den darin absorbierten Verunreinigungen erhalten wird, wobei wenigstens ein Teil des verbrauchten Absorptionsmittels nach Durchführung einer desorptiven Regenerierung erneut zur Behandlung weiterer Mengen des zu reinigenden Ausgangsmaterials eingesetzt wird.

Die Alkanolalkylamine sind sekundäre Amine der nachstehenden allgemeinen Formel:



009814/1555

BAD ORIGINAL

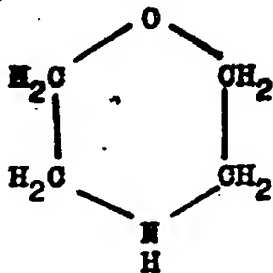
in welcher  $R_1$  eine Alkylgruppe ( $-C_nH_{2n+1}$ ) bedeutet, während  $R_2OH$  eine Alkanolgruppe ( $-C_mH_{2m}OH$ ) darstellt, wobei  $n$  und  $m$  gleich oder verschieden sein können.

Geeignete Alkanolalkylamine sind beispielsweise die folgenden:

Äthanolmethyamin, (Methylaminoäthanol, MAE), Äthanoläthylamin (Äthylaminoäthanol, EAE), Äthanol-n-propylamin, Äthanolisopropylamin, n-Propanolmethyamine, Isopropanolmethyamine, n-Propanoläthylamine, Isopropanoläthylamine, n-Propanol-n-propylamine, n-Propanolisopropylamine, Isopropanol-n-propylamine, Isopropanolisopropylamine, etc.

In der vorliegenden Beschreibung bezieht sich der Ausdruck "Morpholine" auf Morpholin selbst und homologe Verbindungen.

Morpholin selbst ist ein sekundäres Amin der nachstehenden Formel:



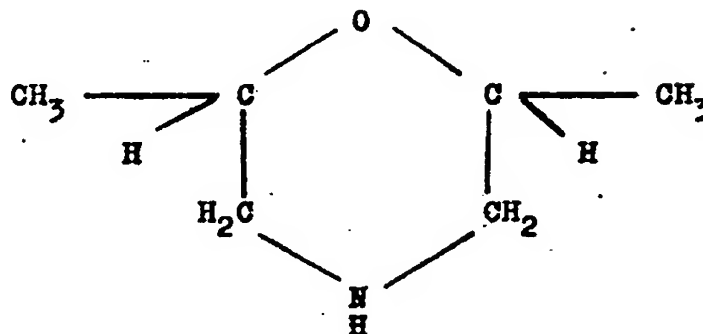
und bei seinen homologen Verbindungen sind ein oder mehrere der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ersetzt.

000014/1555

BAD ORIGINAL

Im Rahmen der Erfindung eignen sich u.a. die nachstehenden Morpholine:

Morpholin, 2,6-Dimethylmorpholin (2,6-DMM):



2,6-Diäthylmorpholin, 2,3,5,6-Tetramethylmorpholin, 2,3,5,6-Tetraäthylmorpholin, 2-Methylmorpholin, 2-Äthylmorpholin, 2-Methyl-6-Äthylmorpholin.

Im allgemeinen werden Amine der vorstehend erläuterten beiden Verbindungsklassen bevorzugt, welche einen mittleren Siedepunkt im Bereich von z.B. 120 bis 200° aufweisen. Höhersiedende Verbindungen weisen im allgemeinen eine so hohe Viskosität und eine so niedrige Beladungskapazität (bezogen auf das Gewicht) auf, daß sie für die meisten Anwendungszwecke nicht sehr erwünscht sind. Bei niedrigersiedenden Verbindungen, kann dagegen das Ausmaß der Verdampfung der Amine sowohl während der Regenerierung als auch während der Gasreinigung so groß sein, daß die damit verbundenen Aminverluste oder die Kosten

009814/1555

zur Verhütung d rselben, beispielsweise durch Anwendung von Wascheinrichtungen zur Rückgewinnung der Amine aus den behandelten Substanzen und/oder den Gasen, welche den Regenerator verlassen, untragbar hoch werden.

Im Rahmen der Erfindung werden im Bereich von 135 bis 180° siedende Amine besonders bevorzugt.

Zu diesen bevorzugten Aminen gehören Methylaminoäthanol (Siedepunkt 155 bis 159°), Äthylaminoäthanol (Siedepunkt 167 bis 170°) und 2,6-Dimethylmorpholin (Siedepunkt 147°), zumal diese Amine den zusätzlichen Vorteil aufweisen, daß sie leicht und billig hergestellt werden können.

Methylaminoäthanol kann leicht durch Umsetzung von Methylamin mit Äthylenoxyd gewonnen werden. Methylamin ist im großtechnischen Maßstab ausreichend vorhanden und relativ billig.

Äthylaminoäthanol wird in gleicher Weise durch Umsetzung zwischen Äthylamin und Äthylenoxyd hergestellt.

2,6-Dimethylmorpholin wird durch Entwässerung von Diisopropanolamin erhalten.

Die Amine können in Form der reinen Komponenten oder als technische Produkte eingesetzt werden.

Im letzteren Fall kann es manchmal erwünscht oder notwendig sein, die betreffende Komponenten oder das Gemische vor Anwendung als flüssiges Absorptionsmittel einer oder mehreren Reinigungsbehandlungen zu unterwerfen.

Der Amingehalt der Absorptionsflüssigkeit kann innerhalb eines weiten Bereiches variieren und er liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 8 Mol pro Liter und vorzugsweise zwischen 1 und 6 Mol pro Liter.

Es wurde gefunden, daß auch die Anwesenheit anderer Komponenten manchmal von Vorteil ist. Diese Komponenten, wie Glykole, z.B. Diäthylglykol oder Triäthylenglykol, können dem flüssigen Absorptionsmittel, beispielsweise zwecks Entfernung von Wasser, zugesetzt werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein flüssiges Absorptionsmittel verwendet, welches ein oder mehrere Alkanolalkylamine und/oder Morpholine in Kombination mit einem oder mehreren physikalischen Lösungsmitteln für die aus dem Ausgangsmaterial zu entfernenden Verunreinigungen enthält. Diese modifizierten Absorptionsflüssigkeiten können entweder Wasser enthalten oder praktisch wasserfrei sein.

Als physikalische Lösungsmittel für die Durchführung dieser Ausführungsform der Erfindung eignen sich z.B. Cyclotetramethylensulfon und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, Perhalogenalkane, N-alkylierte Pyrrolidone und N-alkylierte Piperidone.

009814/1555

BAD ORIGINAL



Di Derivate der Grundsatzanz Cyclotetramethylensulfon bzw. Thiophentetrahydro-1,1-dioxyd, die auch unter der Bezeichnung " Sulfolan " bekannt ist, sollen vorzugsweise nicht mehr als 4 und insbesondere nicht mehr als 2 Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und/oder Alkoxy substituenten am Tetramethylensulfonring aufweisen. Bevorzugt werden dabei substituierende Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Sulfolan selbst stellt einen bevorzugten Vertreter dieser Verbindungsklasse dar.

Als Amide eignen sich Dialkyl-N-substituierte aliphatische Säureamide und insbesondere Dimethylformamid. Vorzugsweise weisen die direkt an das Stickstoffatom gebundenen Alkylgruppen jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf, wobei insbesondere Derivate von Säuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül bevorzugt werden.

Außer dem bereits erwähnten Dimethylformamid gehören zu dieser Verbindungsklasse die nachstehenden Substanzen Methyläthylformamid, Diäthylformamid, Propylmethylformamid, Dibutylformamid Dimethylacetamid, Methyläthylacetamid, Formamid und Acetamid.

Geeignete Perhalogenkohlenstoffe sind Perfluoralkane, wie Perfluoräthan und Perfluorbutan, sowie Perchloralkane, z.B. Perchlorpropan.

009814/1555

BAD ORIGINAL

Die im Rahmen der Erfindung anwendbaren N-Alkylpyrrolidone und N-Alkylpiperidone können an die Kohlenstoffatome der heterocyclischen Ringe auch noch Seitenketten gebunden enthalten. Falls derartige Seitenketten vorliegen, handelt es sich vorzugsweise um Alkylgruppen, wobei dann die Gesamtzahl an Kohlenstoffatomen in jeder Seitenkette bevorzugt 1 oder 2 beträgt. Üblicherweise werden jedoch bevorzugt unsubstituierte N-alkylierte Pyrrolidone und Piperidone eingesetzt. Das Alkylsubstituent an dem Stickstoffatom kann eine beliebige Alkylgruppe sein, doch wird im allgemeinen Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen der Vorzug gegeben. N-Methylpyrrolidon stellt ein besonders geeignetes physikalisches Lösungsmittel dar.

Der Amingehalt dieser modifizierten Absorptionsflüssigkeiten liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 8 Mol pro Liter und vorzugsweise zwischen 1 und 6 Mol pro Liter, wobei der restliche Anteil der Flüssigkeit aus einem oder mehreren physikalischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls aus weiteren Komponenten besteht. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann jedoch die Anwesenheit weiterer Komponenten manchmal von Vorteil sein. So kann es sich in manchen Fällen als zweckmäßig erweisen, daß die Absorptionsflüssigkeiten auch noch eine gewisse Wassermenge enthalten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere weil sich dadurch ihre

009814/1555

BAD ORIGINAL

Viskosität verringert und die Regenerierung einfacher und billiger wird.

Diese modifizierte Form des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in der gleichen Weise durchgeführt werden, wie es in der Patentanmeldung Nr. S 77 317 IVc/26d und in der am 1. März 1969 eingereichten Patentanmeldung mit dem Titel

"Verfahren zur Entfernung von sauren Gasen aus gasförmigen Mischungen"

beschrieben ist.

Die gemäß der Erfindung zu reinigenden Gase und Flüssigkeiten sollen wenigstens zum Teil mit der angewendeten Absorptionsflüssigkeit nicht mischbar sein.

Bei den Verunreinigungen, die wenigstens teilweise gemäß dem Verfahren der Erfindung aus den Ausgangsmaterialien entfernt werden können, handelt es sich um Schwefelwasserstoff und/oder Kohlendioxyd und/oder Kohlenoxysulfid. Andere Verunreinigungen, die gleichfalls in den Ausgangssubstanzen vorliegen können, sind Schwefelkohlenstoff, Blausäure und Mercaptane und diese können gleichfalls bis zu einem gewissen Ausmaß durch die erfindungsgemäße Behandlung entfernt werden, doch können sich dabei in gewissen Fällen aus den Verunreinigungen und den Aminen nicht regenerierbare Verbindungen bilden, so daß die Absorptionsflüssigkeit eine gewisse Zersetzung erleidet.

009814/1555

BAD ORIGINAL

Beispiel für erfindungsgemäß zu behandelnde flüssig Ausgangsmaterialien sind Kohlenwasserstofföle, aus denen Schwefelwasserstoff und häufig Kohlenoxysulfid entfernt wird. Von besonderer Bedeutung sind in dieser Hinsicht verflüssigte Propan-Propenfraktionen, welche sowohl  $H_2S$  als auch  $COS$  enthalten und welche beim Spalten oder thermischen Reformieren von schwefelhaltigen Mineralölen aus den dabei anfallenden Produkten erhalten werden.

Gemäß der Erfindung können auch gasförmige Mischungen mit Erfolg behandelt werden, beispielsweise Erdgas, Raffineriegas, Stadtgas, Abgase und die Wasserstoff und Kohlenmonoxyd enthaltenden Gase, welche bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffhaltigen oder kohlenstoffhaltigen Materialien mittels Luft, an Sauerstoff angereicherter Luft oder reinem Sauerstoff, vorzugsweise in Anwesenheit von zugesetztem Wasserdampf, erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders gut zur Reinigung von Flüssigkeiten und insbesondere Gasen, die Kohlenoxysulfid enthalten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Absorptionsflüssigkeiten absorbieren die Verunreinigungen Kohlendioxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelwasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen mit höherer Geschwindigkeit als die bisher verwendeten Amine, was einen sehr wesentlichen Vorteil darstellt.

009814/1555

Dies wird bestätigt durch die Ergebnisse einer Reihe von Vergleichsversuchen, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, die Absorptionsgeschwindigkeiten der verschiedensten Amine zu bestimmen, wobei praktisch reines Kohlendioxyd und Kohlenstoffoxy-sulfid bei einer Temperatur von 25° und Atmosphärendruck verwendet wurden. Die Amine wurden in Form von 1-molaren wässrigen Lösungen angewendet und alle Versuche wurden in dem gleichen Jet-Reaktor durchgeführt.

Die dabei erzielten Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die verschiedenen relativen Absorptionsgeschwindigkeiten angegeben sind (die Absorptionsgeschwindigkeit ist dabei definiert als die absorbierte Menge pro Einheit der Oberfläche pro Zeiteinheit), wobei Monoäthanolamin als Standardsubstanz diente, für welches daher für beide Gase der willkürliche Wert 1 eingesetzt wurde.

Amin	Geprüftes Gas	
	Kohlendioxyd	Kohlenstoffoxy-sulfid
MEA	1	1
DEA	0.4	0.8
Monoiso-propanolamin	0.9	0.9
DIPA	0.25	0.6
MAE	etwas mehr als 2	zwischen 4 und 4.5
EAE	etwas mehr als 1.5	zwischen 4 und 4.5
Morpholin	2	4
2,6-DM	etwas mehr als 2	zwischen 4 und 4.5

009844/1555

Bei Prüfung von Kohlenoxysulfid in einem mit Rührung versehenen Reaktionsgefäß wurden praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten.

Außerdem wurden auch dieselben relativen Absorptionsgeschwindigkeiten bei anderen Temperaturen im Bereich von etwa 15 bis 50° gemessen.

Infolge dieser erhöhten Absorptionsgeschwindigkeiten wird für die Absorption einer vorgegebenen Menge von Verunreinigungen im Vergleich zu den bisher verwendeten Alkanolaminen auch nur eine verringerte Berührungsoberfläche benötigt. Andererseits ergibt sich aus den Vergleichsversuchen, daß sich bei Anwendung einer bereits vorhandenen Anlage die Verunreinigungen gemäß der Erfindung vollständiger entfernen lassen als bei Einsatz der bisher üblichen Amine.

Die wesentliche Verfahrensstufe besteht im Rahmen der Erfindung darin, daß das Gas oder die Flüssigkeit mit der Absorptionsflüssigkeit behandelt wird und zwar vorzugsweise in mehreren Stufen im Gegenstrom.

Die Gegenstrombehandlung in einer Absorptionssäule wird üblicherweise beim Behandeln von Gasen oder Dämpfen bevorzugt. Bei einer solchen Arbeitsweise läßt sich im allgemeinen eine wirksame innige Berührung in einer vertikalen Säule erzielen, wobei

009814/1555

das Gas am Boden derselben zugeleitet wird und die Säule am oder in der Nähe des Kopfes verläßt, während das regenerierte flüssige Absorptionsmittel am Kopf der Säule zugeführt und die verbrauchte Absorptionsflüssigkeit, welche die extrahierten Verunreinigungen enthält, am oder in der Nähe des Bodens der Säule abgezogen wird. Die Säule ist vorzugsweise mit Fraktionierböden, Prallplatten, Raschigringen oder anderen Mitteln zur Beförderung der Berührung zwischen Gasen und Flüssigkeit ausgestattet. In denjenigen Fällen, wo auch Kohlenwasserstoffe mitabsorbiert werden, kann es von Vorteil sein, die Absorptionsbehandlung unter rektifizierenden Bedingungen durchzuführen.

Andere bekannte Arbeitsweisen und Vorrichtungen, um eine Berührung zwischen gasförmigen Gemischen und dem flüssigen Absorptionsmittel sicherzustellen, können gleichfalls zur Anwendung kommen.

Bei der Behandlung flüssiger Ausgangsmaterialien können Mischvorrichtungen, wie Propellermischer oder Zentrifugalmischer, oder aber Anlagen für die Flüssig-Flüssig-Extraktion, wie Füllkörperkolonnen oder Kolonnen mit rotierenden Scheiben, oder ähnliche Vorrichtungen verwendet werden.

009814/1555

Die Absorptionsbehandlung wird üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 70° und vorzugsweise von 25 - 50° durchgeführt. Bei einer mehrstufigen Arbeitsweise kann es vorteilhaft sein, einen Temperaturgradienten anzuwenden.

Gewünschtenfalls kann erhöhter Druck angewendet werden, um das zu behandelnde Ausgangsmaterial in der flüssigen Phase zu halten oder die zu handhabenden Gasvolumina ausreichend klein zu halten und/oder das Ausmaß der Reinigung zu verstärken.

Das für die Reinigung verwendete verbrauchte flüssige Absorptionsmittel enthält die physikalisch und/oder chemisch gelösten Verunreinigungen, wie Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxysulfid, gegebenenfalls zusammen mit anderen Verunreinigungen und/oder gewissen Mengen an Kohlenwasserstoffen, die von Anfang an in dem Ausgangsmaterial vorlagen. Bezüglich der Verunreinigung COS wird darauf hingewiesen, daß diese im Absorptionsmittel zum Teil in Form der physikalisch und/oder chemisch gelösten Hydrolyseprodukte, nämlich Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, vorliegt.

Wenigstens ein Teil und vorzugsweise die gesamte Menge dieser Aminlösung wird nach einer desorptiven Regenerierung für die Behandlung von weiteren Mengen an Ausgangsmaterial eingesetzt.

009814/1556



Der Ausdruck " desorptive Regenerierung " bezieht sich auf die vollständige oder teilweise Desorption von Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und/oder Kohlenoxysulfid und gegebenenfalls weiteren Verunreinigungen aus der verbrauchten Absorptionsflüssigkeit, indem die Temperatur erhöht und/oder der Druck verringert und/oder eine Abstreifbehandlung durchgeführt wird.

Die Abstreifbehandlung kann durch direktes Einspritzen eines Gases oder eines Dampfes, wie Stickstoff oder Wasserdampf, erfolgen oder man läßt es im flüssigen Absorptionsmittel selbst zu einer Dampfbildung kommen. Beispielsweise kann die Regenerierung derart durchgeführt werden, daß die verbrauchte Absorptionsflüssigkeit bei einem so niedrigen Druck auf eine Temperatur von z.B. 70 bis 130° erhitzt wird, daß die Lösung zum Sieden kommt, wobei dann die aus den behandelten Gasen absorbierten Komponenten und/oder die daraus gebildeten Hydrolyseprodukte durch die in der siedenden Flüssigkeit entstehenden Dämpfe mitgerissen werden.

Die Regenerierung der verbrauchten Absorptionsflüssigkeit kann in irgendeiner hierfür geeigneten üblichen Anlage, beispielsweise in einer vertikalen Regenerierungs- oder Abstreifsäule durchgeführt werden.

009814/1555

In manchen Fällen kann es sich als unmöglich erweisen, das Absorptionsmittel nur durch die vorstehend beschriebenen physikalischen Maßnahmen vollständig zu regenerieren, weil sich infolge von Nebenreaktionen oder von Reaktionen zwischen den angewendeten Aminen und den Verunreinigungen, wie Schwefelkohlenstoff und Blausäure, nichtregenerierbare Verbindungen gebildet haben. Um eine Anreicherung solcher nichtregenerierbarer Verbindungen bis zu einem nicht mehr tragbaren Ausmaß zu verhüten, kann es erforderlich werden, einen Teil des verbrauchten oder regenerierten Lösungsmittels als Nebenstrom abzuzweigen und nur den restlichen Anteil der regenerierten Absorptionsflüssigkeit wiederzuverwenden, nachdem die Zusammensetzung und die Menge gegebenenfalls vorher durch Zusatz frischer Komponenten wieder auf den gewünschten Wert eingestellt worden ist. Der abgezweigte Nebenstrom kann seinerseits physikalisch oder chemisch behandelt werden, um daraus die Amine wiederzugewinnen.

Die Erfindung wird durch das nachstehende Ausführungsbeispiel näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiel

Eine durch Teilverbrennung von kohlenwasserstoffhaltigen Material mittels Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf erhaltene Gas Mischung, welche die nachstehende Zusammensetzung aufwies, (Vol.-%, unter Ausschluß von Wasserdampf): 48,0 %  $H_2$ ; 47,4 %  $CO$ ; 4,0 %  $CO_2$ ; 0,8 %  $H_2S$  und 0,03 %  $COS$ , wurde mittels einer wässrigen Lösung von Methylaminoäthanol mit einer Aminkonzentration von 3,33 Mol pro Liter gereinigt.

009814/1555

Es wurde dabei eine vertikale Absorptionssäule mit einem Durchmesser von 0,36 m verwendet, die jeweils in einem Abstand von 0,6 m insgesamt 25 Glockenböden aufwies.

Das Ausgangsgas wurde dem Boden der Säule kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 1 000 Nm<sup>3</sup> je Std. (0°, 1 atm absolut) zugeführt, wobei die Einlaßtemperatur 40° betrug. Die regenerierte Aminlösung wurde in der Nähe des Kolonnenkopfes mit einer Geschwindigkeit von 3 m<sup>3</sup> je Std. eingeleitet und ihre Temperatur betrug gleichfalls 40°. Die Absorptionsbehandlung wurde bei einem Druck von 20 atm absolut durchgeführt.

Das am Kolonnenkopf abgezogene behandelte Gas enthielt weniger als 0,1 % CO<sub>2</sub>, weniger als 0,0005 % H<sub>2</sub>S und weniger als 0,005 % COS.

Die am Boden der Absorptionssäule abgezogene verbrauchte Aminlösung wurde bis zu einem Druck von 1,5 atm absolut entspannt und kontinuierlich dem unteren Teil einer vertikalen Regeneriersäule zugeführt, welche gleichfalls einen Durchmesser von 0,36 m aufwies und mit insgesamt 16 Glockenböden in einem Abstand von jeweils 0,6 m versehen war.

Die Bodentemperatur in diesem Regenerator wurde durch indirekte Beheizung mit Dampf auf 112° gehalten.

009814/1555

Tatsächlich kam die Absorptionsflüssigkeit bei dieser Temperatur zum Sieden und die absorbierten Verunreinigungen  $H_2S$  und  $CO_2$  sowie gegebenenfalls etwas restliches COS wurden durch den sich aus der siedenden Absorptionsflüssigkeit bildenden Dampf abgestreift. Die so desorbierten Verunreinigungen verließen den Regenerator am Kopf der Säule. Die regenerierte Absorptionsflüssigkeit wurde am Boden der Regeneriersäule abgezogen und nach dem Abkühlen auf  $40^\circ$  im Kreislauf in die Absorptionskolonne zwecks Reinigung weiterer Mengen des Ausgangsgases zurückgeleitet. Diese zurückgeführte Lösung enthielt weniger als 0,03 Mole  $CO_2 + H_2S + COS$  je Mol Methylaminoäthanol.

009814/1555

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1) Verfahren zur Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen, welche Schwefelwasserstoff und/oder Kohlendioxyd und/oder Kohlenoxysulfid als Verunreinigungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Substanzen mit einem flüssigen Absorptionsmittel behandelt werden, welches aus einer wässrigen Lösung von wenigstens einem Amin aus der Gruppe der Alkanolalkylamine und Morpholine besteht, worauf das Ausgangsmaterial mit einem verminderten Gehalt an Verunreinigungen und die die absorbierten Verunreinigungen enthaltende Absorptionsflüssigkeit voneinander getrennt werden und wenigstens ein Teil der Absorptionsflüssigkeit nach einer desorptiven Regenerierung für die Behandlung weiterer Mengen des zu reinigenden Ausgangsmaterials erneut eingesetzt wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Amin verwendet wird, welches zwischen 120 und 200° siedet.

3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Amin verwendet wird, welches zwischen 135 und 180° siedet.

009814/1555

- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Lösung verwendet wird, welche Methylaminoäthanol und/oder Äthylaminoäthanol und/oder 2,6-Dimethylmorpholin enthält.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Amingehalt der Absorptionsflüssigkeit zwischen 0,5 und 8 Mol pro Liter liegt.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Amingehalt der Absorptionsflüssigkeit zwischen 1 und 6 Mol pro Liter liegt.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsflüssigkeit außerdem ein Glykol enthält.
- 8) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Ausgangsmaterial in einem Gegenstrom-Mehrstufen-Verfahren mit der Absorptionsflüssigkeit behandelt wird.
- 9) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Ausgangsmaterial bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 70° mit der Absorptionsflüssigkeit behandelt wird.

009814/1555

ORIGINAL INSPECTED

- 10) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Ausgangsmaterial bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 50° mit der Absorptionsflüssigkeit behandelt wird.
- 11) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Ausgangsmaterial in einem Mehrstufen-Verfahren unter Anwendung eines Temperaturgradienten mit der Absorptionsflüssigkeit behandelt wird.
- 12) Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Ausgangsmaterial bei erhöhtem Druck mit der Absorptionsflüssigkeit behandelt wird.
- 13) Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die desorptive Regenerierung durchgeführt wird, indem man die verbrauchte Absorptionsflüssigkeit bei einem so niedrigen Druck auf eine Temperatur zwischen 70 und 130° erhitzt, daß sie zum Sieden kommt.
- 14) Abgeänderte Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Ausgangsmaterial mit einer Absorptionsflüssigkeit behandelt wird, welche wenigstens ein Amin aus der Gruppe der Alkalylalkylamine und Morpholine und wenigstens ein physikalisches

009814/1555

ORIGINAL INSPECTED

Lösungsmittel für die aus dem Ausgangsmaterial zu entfernenden Verunreinigungen enthält, worauf das Ausgangsmaterial mit verringertem Gehalt an den Verunreinigungen und das die absorbierten Verunreinigungen enthaltende flüssige Absorptionsmittel voneinander getrennt werden und wenigstens einen Teil der Absorptionsflüssigkeit nach erfolgter desorptiver Regenerierung erneut für die Behandlung von weiteren Mengen des zu reinigenden Ausgangsmaterials eingesetzt wird.

15) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsflüssigkeit auch noch Wasser enthält.

16) Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der Absorptionsflüssigkeit im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% liegt.

17) Verfahren nach Anspruch 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als physikalisches Lösungsmittel Thiophen-tetrahydro-1,1-dioxyd und/oder Dimethylformamid und/oder N-Methylpyrrolidon eingesetzt wird.

18) Verfahren zur Entfernung von sauren und/oder Schwefel enthaltenden Gasen aus einer gasförmigen Mischung, dadurch

009814/1555



gekennzeichnet, daß diese Mischung mit einer wässerigen Lösung von Methylaminoäthanol als Absorptionsflüssigkeit behandelt wird.

19) Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmige Mischung Kohlenoxysulfid enthält.